Stereoisomerie bei den Abkömmlingen des Phenacylsulfids.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Julius Flaschen

aus

Podwoloczyska

(Österreich).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.

1912.

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. Dr. L. Stickelberger.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meiner lieben Frau gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0014

Durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf Phenacylbromid kamen Tafel und Mauritz[1] zu einem Phenacylsulfid nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5 \cdot CO\,CH_2 \cdot Br + 2\,NaSH = (C_6H_5CO\,CH_2)_2 \cdot S + 2\,NaBr + H_2S.$$

Dieses Phenacylsulfid ist ein Diketon, welches man als ein δ-Diketon auffassen kann.

Als Diketon sollte das Phenacylsulfid isomere Oxime und Phenylhydrazone bilden, demnach sollten hier Stereoisomerieerscheinungen zu beobachten sein, ähnlich denen der Benzildioxime[2] und der Dioxobernsteinsäuredihydrazone[3].

Tafel und Mauritz haben aber augenscheinlich nicht nach stereoisomeren Formen gesucht; darum wurde die nachfolgende Untersuchung der Abkömmlinge des Phenacylsulfids auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. Fromm unternommen.

Phenacylsulfid.

Phenacylsulfid bekommt man nach der ausgezeichneten Vorschrift von Tafel und Mauritz[1] in einer Ausbeute von 70—80% der Theorie; immerhin wird ein Teil des Bromids in einer anderen Richtung verändert, vielleicht auch bereits gebildetes Sulfid wieder zersetzt, so daß die Ausbeute nicht quantitativ ist.

---

[1] B. 23, 3474.
[2] B. 16, 1616. B. 21, 790, 815. B. 23, 594.
[3] B. 28, 64.

Geradezu quantitative Ausbeute erhält man aber, wenn man nach dem folgenden Verfahren arbeitet: 12 g Natrium werden in 200 g absolutem Alkohol gelöst, worauf man die Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt. 100 g Phenacylbromid werden in 250 g absolutem Alkohol gelöst.

Beide Lösungen werden in Eis gekühlt, worauf man die erste unter guter Kühlung und unter Umschütteln allmählich zur zweiten zufügt. Es entwickelt sich lebhaft Schwefelwasserstoff, und das Gemisch erstarrt zu einem Kristallbrei, welcher auf einem Nutschfilter von der Mutterlauge befreit und mit Wasser bis zur Entfernung des Bromnatriums ausgewaschen wird. Aus wenig Alkohol umkristallisiert ist das Phenacylsulfid rein und hat den von Tafel und Mauritz angegebenen Schmp. von 77°.

Phenacylsulfiddiphenylhydrazon.

Tafel und Mauritz[1] haben ein Dihydrazon des Phenacylsulfides vom Schmp. 146—147° dadurch erhalten, daß sie das Sulfid ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade mit überschüssigem Phenylhydrazin erhitzt haben. Das Rohprodukt ist durch Verreiben mit verdünnter Essigsäure vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit und aus Alkohol umkristallisiert worden.

Wie sich aus später zu beschreibenden Versuchen ergibt, sind das Bedingungen, bei denen stabile Formen von Hydrazonen entstehen und labile Formen in stabile umgewandelt werden.

Um andere und wenn möglich labile Formen dieses Dihydrazons zu bekommen, wurde das Verfahren von Tafel und Mauritz mehrfach abgeändert.

1. Man kochte Phenacylsulfid mit zwei Äquivalenten Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung mehrere Stun-

[1] B. 23, 3475.

den unter Rückfluß und vermied bei der Umkristallisierung jede Anwendung von Essigsäure. Aber auch bei diesem Verfahren entstand das bekannte Dihydrazon vom Schmp. 146—147°.

2. Man führte denselben Versuch in alkalischer Lösung d. h. in Gegenwart von einigen Tropfen Natronlauge durch. Aber auch dieser Versuch ergab dasselbe Dihydrazon vom Schmp. 146—147°.

3. Phenacylsulfid wurde mit zwei Äquivalenten Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure gelöst; auch hier ist das Ergebnis das gleiche; man bekommt Dihydrazon vom Schmp. 146—147°.

Es ist also nach keinem dieser Verfahren gelungen, ein neues Dihydrazon des Phenacylsulfids zu bekommen, obwohl diese Verfahren, wie später gezeigt wird, in anderen Fällen zu verschiedenen Hydrazonen führen können.

Phenacylsulfidmonophenylhydrazon.

Ein Monophenylhydrazon des Phenacylsulfids ist bisher noch nicht bekannt. Die Theorie läßt zwei solcher Phenylhydrazone voraussehen. Vereinigt man Phenacylsulfid mit einem Äquivalent Phenylhydrazin, so ist es ganz gleichgültig, ob das in alkoholischer Lösung in Abwesenheit oder Anwesenheit einiger Tropfen Alkali geschieht oder ob man dieselbe Vereinigung in verdünnter Essigsäure vornimmt. Man bekommt in allen Fällen durch Erhitzen des Reaktionsgemisches dasselbe Produkt. Die neue Verbindung kristallisiert in gelblichen Nadeln aus Alkohol und zeigt den Schmp. 126°.

Die Analyse des neuen Monohydrazons läßt keinen Zweifel darüber, daß demselben die normale Zusammensetzung zukommt, d. h. das Monohydrazon spaltet nicht etwa Wasser ab unter Bildung eines Anhydrids, was nach den später zu beschreibenden Versuchen nicht ganz ausgeschlossen erschien.

0,106 g Subst.: 0,287 g CO_2, 0,0546 g H_2O.
0,1572 g Subst.: 11 ccm N. (20°, 732 mm).
0,188 g Subst.: 0,125 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{20}ON_2S$.

Berechnet: C 73,33, H 5,55, N 7,77, S 8,88.
Gefunden: C 73,84, H 5,72, N 7,66, S 9,11.

Phenacylsulfiddioxim.

Tafel und Mauritz[1] haben ein Dioxim vom Schmp. 151° dadurch erhalten, daß sie das Sulfid mit zwei Äquivalenten Hydroxylaminchlorhydrat und etwas überschüssiger Natronlauge in alkoholischer Lösung erhitzt haben.

Auch in diesem Falle ist es bisher auf keine Weise gelungen, ein anderes Dioxim darzustellen, weder dadurch, daß man die Natronlauge des obenbeschriebenen Versuches durch Soda, noch dadurch, daß man sie durch Natriumacetat ersetzte. Auch wenn man die genau berechnete Menge Soda anwendete oder die Reaktion in Gegenwart von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure vornahm, erhielt man kein neues Dioxim.

Das Phenacylsulfid ist ähnlich dem Benzil eine indifferente Substanz. Der Schwefel wirkt offenbar weder anziehend noch abstoßend auf die Oxim- und Hydrazonreste.

Es konnte daher möglich erscheinen, zu den gesuchten Stereoisomeren zu kommen, wenn man das Molekül des Sulfides derartig veränderte, daß solche Wirkungen wahrscheinlich würden. Darum wurden sowohl das Sulfoxyd als auch das Sulfon dargestellt, welche sich von dem genannten Sulfid ableiten.

Insbesondere das Sulfon enthält in seinem Molekül die Gruppierung:

$$— CO — CH_2 — SO_2 — CH_2 — CO —$$

also zwei Methylengruppen je zwischen CO und SO_2.

[1] B. 23, 3475.

Solche Methylengruppen haben erfahrungsgemäß schwach saure Eigenschaften und konnten daher richtend auf die Oxim- und Hydrazonreste einwirken.

Phenacylsulfoxyd.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Das Phenacylsulfoxyd erhält man bequem nach der Methode von Hinsberg[1], indem man das Sulfid in Eisessig löst, mit einem kleinen Überschuß von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und einige Tage stehen läßt. Man fällt mit Wasser, kristallisiert aus wenig Alkohol um und erhält weiße Kristallblättchen, die sich an der Luft bräunlich färben. Schmp. 98°.

Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Ligroin.

0,11 g Subst.: 0,2712 g CO_2, 0,0478 g H_2O.
0,131 g Subst.: 0,1098 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}O_3S$.

Berechnet: C 67,13, H 4,89, S 11,18.
Gefunden: C 67,24, H 4,82, S 11,49.

Phenacylsulfon.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Das Phenacylsulfid wurde kalt in Benzol gelöst und mit gesättigter Permanganatlösung bei Gegenwart von etwas verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei für ständige Kühlung gesorgt wurde. Sobald frisch zugesetzte Permanganatlösung nicht mehr entfärbt wird, leitet man Schwefeldioxyd ein, bis sich der Braunstein vollkommen klar löst. Im Scheidetrichter trennt man die Benzollösung samt bräunlichen Flocken von der übrigen Flüssigkeit. Die Lösung wird auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft, wobei die bräunlichen Flocken sich lösen, und wird dann in den Eisschrank

[1] B. 41, 2836, 4294.

gestellt. Man erhält weiße Prismen des Sulfons, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 120° zeigen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Sulfon ist in Eisessig, Benzol, Alkohol, Chloroform, Ligroin leicht, in Äther schwer löslich.

In konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich und fällt bei Verdünnung unverändert aus. Es läßt sich nicht acetylieren und auch nicht benzoylieren. Bei dauerndem Kochen mit Alkalien spaltet es Acetophenon ab.

0,201 g Subst.: 0,1561 g $BaSO_4$.
0,1846 g Subst.: 0,4298 g CO_2, 0,0792 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4S$.

Berechnet: C 63,57, H 4,63, S 10,59.
Gefunden: C 63,49, H 4,76, S 10,65.

Phenacylsulfontetrabenzylmerkaptol.

$C_6H_5C(SC_7H_7)_2 \cdot CH_2SO_2CH_2 \cdot C(SC_7H_7)_2 \cdot C_6H_5$.

Das Phenacylsulfon löst man in Eisessig, versetzt mit einem Überschuß von Benzylmerkaptan und sättigt die Lösung unter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure. Nach 24 Stunden bilden sich in der Lösung weiße rhombische Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 110° zeigen.

Die Bildung des neuen Merkaptols, welches nicht weniger wie fünf Schwefelatome im Molekül enthält, beweist, daß das Phenacylsulfon sich wie ein Diketon verhält.

0,116 g Subst.: 0,2972 g CO_2, 0,053 g H_2O.
0,1112 g Subst.: 0,1766 g $BaSO_4$.

$C_{44}H_{42}O_2S_5$.

Berechnet: C 69,29, H 5,51, S 20,99.
Gefunden: C 69,87, H 5,07, S 21,76.

Dimethylphenacylsulfon.

Die vier Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen zwischen CO und SO_2 sollten beweglich und durch Metall wie Alkyl ersetzbar sein.

$$(C_6H_5 \cdot CO \cdot CNa_2)_2 \cdot SO_2 + 4\,CH_3J = 4\,NaJ + (C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2)_2SO_2.$$

Um zu prüfen, ob sich das Phenacylsulfon dieser Gleichung entsprechend verhält, wurde es in absolutem Alkohol gelöst und mit etwas mehr wie je vier Äquivalenten von Natriumaethylat und Jodmethyl versetzt.

Durch kurzes Kochen erhält man einen Kristallbrei, welcher abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wird. Weiße Nadeln vom Schmp. 178°.

0,1654 g Subst.: 0,40 g CO_2, 0,082 g H_2O.
0,1096 g Subst.: 0,07723 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{18}O_4S$.

Berechnet: C 65,45, H 5,45, S 9,69.
Gefunden: C 65,95, H 5,50, S 9,65.

Aus dieser Analyse ergibt sich, daß nicht vier, sondern nur zwei Methylgruppen in das Molekül des Phenacylsulfons eingetreten sind.

Dieses Dimethylderivat des Phenacylsulfons kann einer der beiden Formeln entsprechen:

1. $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot [CH_3])_2SO_2$.
2. $C_6H_5CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2CO \cdot C_6H_5$.

Eine weitergehende Methylierung ist trotz mehrfach abgeänderter Bedingungen nicht geglückt. Auch ist es nicht gelungen, mit Hilfe von Chloressigsäure Essigsäurereste in das Molekül des Phenacylsulfons einzuführen.

Wenn übrigens statt der erwarteten vier Alkyle auch nur deren zwei in das Molekül des Phenacylsulfons eingetreten sind, so ergibt sich auch schon aus dieser Reaktion der Schluß, daß das Phenacylsulfon ersetzbare Wasserstoffatome enthält und daß ihm demnach schwach saure Eigenschaften zukommen.

Diesen Eigenschaften entsprechend löst sich das Sulfon auch in wässeriger Natronlauge und, wenn auch langsam, in heißer Sodalösung.

Es war nun zu erwarten, daß die Bildung der stereoisomeren Hydrazone und Oxime hier nicht auf ähnliche Schwierigkeiten stoßen würde, wie es bei dem Phenacylsulfid der Fall war, wo man stets nur die eine stabile Form erhalten konnte.

Phenacylsulfondiphenylhydrazone.

1. Phenacylsulfon-diphenylhydrazon.

Löst man das Phenacylsulfon in Eisessig und versetzt es mit zwei Äquivalenten Phenylhydrazin, dann bildet sich schon nach kurzem Kochen unter Rückfluß ein Stoff, der aus Eisessig umkristallisiert gelbe Nadeln vom Schmp. 148° darstellt.

0,1366 g Subst.: 0,349 g CO_2, 0,0702 g H_2O.
0,2508 g Subst.: 26 ccm N (747 mm, 25°).
0,1812 g Subst.: 0,091 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{26}O_2N_4S$.

Berechnet: C 69,70, H 5,39, N 11,60, S 6,64.
Gefunden: C 69,67, H 5,71, N 11,30, S 6,84.

Wie die Analyse zeigt, liegt ein Phenacylsulfon-diphenylhydrazon vor.

Den angegebenen Schmp. 148° zeigt der neue Stoff nur, wenn man ihn aus Eisessig umkristallisiert.

Verwendet man an Stelle des sauren ein neutrales Lösungsmittel, d. h. versucht man ihn aus Alkohol umzukristallisieren oder ihn in Benzol zu lösen und mit Petroläther zu fällen, so steigt der Schmp. auf 160°.

2. Phenacylsulfon-diphenylhydrazon.

A. Alkoholhaltig.

a) Wie oben erwähnt wurde, steigt der Schmelzpunkt des Phenacylsulfon-diphenylhydrazons von 148° durch

Umkristallisieren aus Alkohol auf 160°, wobei auch die Farbe des Stoffes etwas heller wird.

0,109 g Subst.: 0,2718 g CO_2, 0,056 g H_2O.
0,1062 g Subst.: 10,3 ccm N (738 mm, 20°).
0,2065 g Subst.: 0,104 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{33}O_3N_4S$.

Berechnet: C 68,18, H 6,06, N 10,60, S 6,06.
Gefunden: C 68,00, H 5,70, N 10,71, S 6,87.

b) Das Phenacylsulfon wurde in Alkohol, dem einige Tropfen Natronlauge zugegeben wurden, gelöst. Dieser Lösung setzte man zwei Äquivalente Phenylhydrazin zu und kochte das Gemisch unter Rückfluß solange, bis sich während des Kochens ein Kristallbrei bildete, der abgesaugt wurde. Aus alkalisch gemachtem Alkohol umkristallisiert ergaben sich hellgelbe Nadeln vom Schmp. 160°.

0,1092 g Subst.: 0,2734 g CO_2, 0,0558 g H_2O.
0,1256 g Subst.: 11,8 ccm N (737 mm, 22°)
0,103 g Subst.: 0,0512 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{32}O_3N_4S$.

Berechnet: C 68,18, H 6,06, N 10,60, S 6,06.
Gefunden: C 68,29, H 5,67, N 10,26, S 6,81.

Wie sich aus den Analysen ergibt, kristallisiert in beiden Fällen das zweite Phenacylsulfon-diphenylhydrazon mit 1 Molekül Äthylalkohol, welcher sich durch Trocknen entfernen läßt.

B. Alkoholfrei.

a) Erhitzt man das alkoholhaltige Dihydrazon im Trockenschrank auf 120°, dann verliert es den Kristallalkohol, wobei der Schmp. nicht geändert wird.

0,1214 g Subst.: 0,31 g CO_2, 0,057 g H_2O.
0,102 g Subst.: 10,4 ccm N (729 mm, 17°).
0,2154 g Subst.: 0,103 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{26}O_2N_4S$.

Berechnet: C 69,70, H 5,39, N 11,60, S 6,64.
Gefunden: C 69,65, H 5,21, N 11,26, S 6,55.

b) Das Phenacylsulfon-diphenylhydrazon vom Schmp. 160° kann man auch direkt alkoholfrei erhalten, wenn man nur das Phenacylsulfon-diphenylhydrazon vom Schmp. 148° in Benzol löst und mit Petroläther fällt.

0,1238 g Subst.: 0,3154 g CO_2, 0,0644 g H_2O.
0,1626 g Subst.: 16,4 ccm N (746 mm, 19°)
0,1976 g Subst.: 0,101 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{26}O_2N_4S$.

Berechnet: C 69,70, H 5,39. N 11,60, S 6,64.
Gefunden: C 69,41, H 5,77, N 11,32, S 7,00.

Demnach ist das zweite isomere Phenacylsulfondiphenylhydrazon vom Schmp. 160° ein Stoff, welcher aus alkoholischer Lösung mit 1 Molekül Äthylalkohol kristallisiert, aber auch alkoholfrei erhalten werden kann.

Rückverwandlung des zweiten Phenacylsulfondiphenylhydrazons in das erste.

Sowohl das alkoholhaltige wie auch das alkoholfreie Phenacylsulfondiphenylhydrazon vom Schmp. 160° lässt sich durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig in das erste Phenacylsulfondiphenylhydrazon vom Schmp. 148° verwandeln.

3. Phenacylsulfondiphenylhydrazon.

Die beiden Dihydrazone, welche ungefähr gleich beständig und gegenseitig ineinander überführt werden können, entstehen teils in saurer, teils in alkalischer Lösung. Es lag nahe, zu versuchen, ob etwa in neutraler Lösung ein drittes Dihydrazon entsteht.

Das ist in der Tat der Fall, aber in dieser Lösung von Phenacylsulfon und Phenylhydrazon in Alkohol entsteht unter allen Umständen, auch dann, wenn ein Überschuß von Phenylhydrazon angewendet wird, eine nicht unbeträchtliche Menge eines Monophenylhydrazonanhydrids, von dessen Darstellung später die Rede

sein wird. Aus der Mutterlauge desselben läßt sich aber das gesuchte Dihydrazon gewinnen.

Das dritte Phenacylsulfon-diphenylhydrazon kristallisiert aus der genannten Mutterlauge aus, wenn man dieselbe 24 Stunden stehen läßt. Gelbliche Nadeln aus Alkohol, Schmp. 170°.

0,107 g Subst.: 0,267 g CO_2, 0,064 g H_2O.
0,1992 g Subst.: 19 ccm N (732 mm, 25°).
0,1156 g Subst.: 0,052 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{32}O_3N_4S$.

Berechnet: C 68,18, H 6,06, N 10,60, S 6,06.
Gefunden: C 68,05, H 6,64, N 10,44, S 6,18.

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, kristallisiert auch dieses Dihydrazon mit 1 Molekül Äthylalkohol.

Erhitzt man es im Trockenschrank auf 120°, dann verliert es den Kristallalkohol, ohne dabei den Schmp. 170° zu ändern.

0,179 g Subst. verloren bei 120° 0,015 g.

$C_{28}H_{26}O_2N_4S + C_2H_6O$.
Alkohol berechnet: 8,71 %
gefunden: 8,37 %.

Diese dritte Modifikation stellt ohne Zweifel die unbeständigste Form der Dihydrazone des Phenacylsulfons dar. Macht man den Alkohol, aus dem man es umkristallisiert, alkalisch, dann verwandelt es sich in das oben beschriebene Dihydrazon vom Schmp. 148°.

Kocht man es dagegen mit Eisessig auf, so verliert es einen seiner beiden Hydrazonreste und verwandelt sich in das bereits erwähnte Phenacylsulfon-monophenylhydrazon-anhydrid.

Von den verschiedenen Konfigurationen der drei Dihydrazone soll erst die Rede sein, wenn auch die Monohydrazone beschrieben sind.

Phenacylsulfon-monophenylhydrazone.

Phenacylsulfon-monophenylhydrazon-anhydrid.

Wie bereits erwähnt wurde, entsteht ein Monohydrazonanhydrid stets dann, wenn man Phenacylsulfon mit Phenylhydrazin (auch überschüssigem) in alkoholischer Lösung erhitzt. In quantitativer Ausbeute erhält man es nach folgendem Verfahren:

Man erhitzt gleiche Moleküle Phenacylsulfon und Phenylhydrayin in alkoholischer Lösung solange, bis sich während des Kochens unter Rückfluß ein Kristallbrei bildet, der abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 187° zeigt.

0,1056 g Subst.: 0,2716 g CO_2, 0,0556 g H_2O.
0,2148 g Subst.: 14,8 ccm N (742 mm, 24°).
0,0778 g Subst.: 0,04533 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{18}O_2N_2S$.

Berechnet: C 70,58, H 4,81, N 7,48, S 8,55.
Gefunden: C 70,15, H 5,85, N 7,51, S 7,98.

Denselben Stoff erhält man, wie bereits erwähnt wurde, durch kurzes Kochen des dritten Dihydrazons vom Schmp. 170° in Eisessig.

Das Phenacylsulfon-monophenylhydrazon-anhydrid ist übrigens nicht dauernd gegen Eisessig beständig, denn es verwandelt sich schon durch längeres Kochen mit Eisessig in ein Monohydrazon, welches nicht anhydrisiert und beständig ist.

Phenacylsulfon-monophenylhydrazon.

Sowohl wenn man das Monophenylhydrazonanhydrid aus Eisessig umkristallisiert, als auch wenn man gleiche Moleküle Phenacylsulfon und Phenylhydrazin in Eisessig kocht, erhält man einen neuen Stoff, der aus Eisessig umkristallisiert gelbe Nadeln vom Schmp. 193° bildet.

0,1086 g Subst: 0,269 g CO_2, 0,049 g H_2O.
0,0996 g Subst.: 6,6 ccm N (736 mm, 20°).
0,1026 g Subst.: 0,0598 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{20}O_3N_2S$.

Berechnet: C 67,34, H 5,10, N 7,14, S 8,16.
Gefunden: C 67,55, H 5,01, N 7,30, S 7,98.

Dieser Stoff läßt sich sowohl aus Eisessig wie aus Alkohol umkristallisieren, ohne daß er seinen Schmelzpunkt ändert.

Verwandlung der Phenacylsulfon-monophenylhydrazone in die Diphenylhydrazone.

Das Phenacylsulfon-monophenylhydrazon-anhydrid vom Schmp. 187⁰ und das Phenacylsulfon-monophenylhydrazon vom Schmp. 193⁰ werden durch Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung in das Phenacylsulfondiphenylhydrazon vom Schm. 148⁰ verwandelt.

Konfigurationen der Hydrazone.

Bei der Erörterung der Konfigurationen geht man zweifellos am besten vom Phenacylsulfon-monophenylhydrazonanhydrid aus.

Einem Monohydrazon, welches Wasser abspaltet, kann nur die folgende Formel zukommen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot \underset{\underset{\displaystyle N \cdot NH \cdot C_6H_5}{\|}}{C} \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5. \end{array}$$

In dieser wasserhaltigen Form ist das Syn-monohydrazon aber augenscheinlich nicht beständig.

Ob die Wasserabspaltung sich mit Hilfe des Carbonylsauerstoffs vollzieht:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH : & C \cdot C_6H_5 \\ \| & \| \\ N \text{ --- --- ------} & N \cdot C_6H_5 \end{array}$$

oder ob, was wegen des fünfgliedrigen Ringes wahrscheinlicher ist, die Wasserabspaltung mit Hilfe des Sauerstoffs der SO_2-Gruppe vor sich geht,

$$C_6H_5 \cdot C \cdot CH : SO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\| \qquad\quad |$$
$$N \qquad N \cdot C_6H_5,$$

kann einstweilen nicht entschieden werden.

Die Tatsache, daß das einzig bekannte Monohydrazon des Phenacylsulfids

$$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\|$$
$$N \cdot NH \cdot C_6H_5$$

kein Wasser abspaltet, kann nicht gegen die zuerst erwähnte Möglichkeit ins Feld geführt werden; denn es ist möglich, sogar wahrscheinlich, daß dem Phenacylsulfid-monophenylhydrazon die anti-Form

$$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\|$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N$$

zukommt.

Das Phenacylsulfon-syn-monophenylhydrazonanhydrid verwandelt sich durch Kochen in Eisessig in ein nicht anhydrisiertes Monohydrazon vom Schmp. 193°.

Derselbe Stoff entsteht aus den Komponenten in Eisessiglösung.

Dieses Monohydrazon könnte das Hydrat des obigen Anhydrides sein:

$$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5.$$
$$\|$$
$$N \cdot NH \cdot C_6H_5$$

In diesem Falle müßte es leicht in dasselbe wieder übergehen und insbesondere sich durch Umkristallisieren aus Alkohol wieder in das Anhydrid verwandeln lassen.

Da dies nicht der Fall ist, da vielmehr dieser Stoff vom Schmp. 193° sich in keiner Weise verändert, ist der Schluß berechtigt, daß hier das anti-Phenacylsulfon-monophenylhydrazon vorliegt:

$$\begin{array}{l} \qquad C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5. \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N \end{array}$$

Aus diesen Beobachtungen ersieht man, daß in neutraler Lösung eine syn-Form entsteht und daß diese syn-Form sich in saurer Lösung (Eisessig) in eine anti-Form umlagert.

Man kann sich das vielleicht so vorstellen, daß zwischen dem Phenylhydrazinrest und der sauren Gruppe:

$$- CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO -$$

solange eine Anziehung stattfindet, als nicht eine stärkere Säure (Eisessig) zugegen ist und ablenkend wirkt. Diese Gesichtspunkte sind dienlich bei den folgenden Versuchen, die Konfigurationen der Dihydrazone zu erörtern.

Das Phenacylsulfon-diphenylhydrazon vom Schmp. 148° entsteht in saurer Lösung. Es entsteht ferner aus dem anti-Monohydrazon vom Schmp. 193° und Phenylhydrazin gleichfalls aus saurer Lösung. Es entsteht endlich aus dem Dihydrazon vom Schmp. 160° durch Umkristallisieren aus Eisessig.

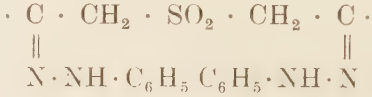
Dieser in saurer Lösung beständige und überhaupt der beständigste Stoff dieser Reihe dürfte die anti-Form sein:

$$\begin{array}{l} \qquad C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5. \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N \qquad\qquad\qquad N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

Am schwierigsten ist die Verteilung der übrigen zwei Dihydrazone auf die syn- und amphi-Form; um so mehr als keiner dieser beiden Stoffe ein Anhydrid bildet, was man eigentlich von beiden Formen erwarten könnte.

Vielleicht ist das Ausbleiben der Anhydridbildung

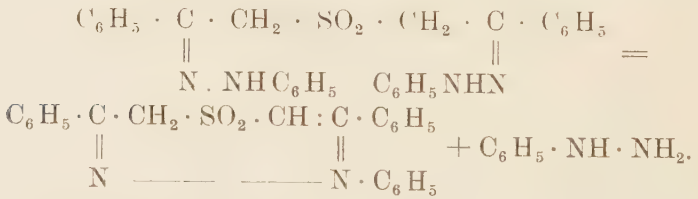
in beiden Fällen auf sterische Hinderung zurückzuführen. Diese Hinderung sollte bei der syn-Form:



am stärksten sein, und man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß der Stoff vom Schmp. 170°, der stets nur in geringen Mengen entsteht und nur in der Mutterlauge bleibt, dieser Form entspreche.

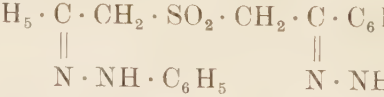
Das Dihydrazon vom Schmp. 170° ist das unbeständigste von allen Phenacylsulfon-diphenylhydrazonen.

Es geht beim Kochen mit Eisessig in das Phenacylsulfon-monophenylhydrazon-anhydrid über:



Es verwandelt sich beim Umkristallisieren aus alkalischem Alkohol in die anti-Form vom Schmp. 148°.

So bliebe für die amphi-Form



der Stoff vom Schmp. 160° übrig. Dieser entsteht immer, wenn die anti-Form aus neutraler Lösung umkristallisiert wird. Er läßt sich auch immer in die anti-Form durch Kochen in Eisessig-Lösung zurückverwandeln.

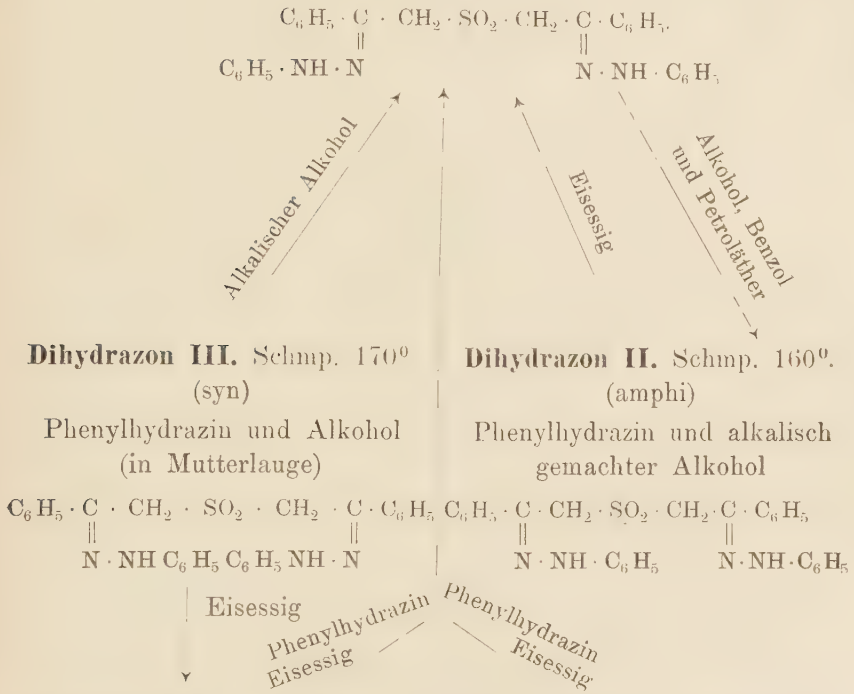
Es sei noch erwähnt, daß die syn- und amphi-Form mit je 1 Molekül Äthylalkohol kristallisiert, die anti-Form nicht.

Die nachfolgende Tabelle I soll die Beziehungen der Phenacylsulfonhydrazone zueinander illustrieren.

Tabelle I.

Dihydrazon I. Schmp. 148°.
(anti)

Phenylhydrazin und Eisessig.



Phenacylsulfon-oxime.

Während der Rest des Phenylhydrazins in den Phenylhydrazonen basischer Natur ist, ist der Rest des Hydroxylamins in den Oximen saurer Natur.

Man kann demnach wohl nicht erwarten, daß das Lösungsmittel in derselben Richtung bestimmend auf die Konfiguration der Oxime einwirke wie auf die Konfiguration der Hydrazone.

Im Folgenden werden im Ganzen zwei Monoxime und drei Dioxime des Phenacylsulfons beschrieben, demnach alle von der Theorie geforderten Formen.

Es ist indessen bisher nur für einige dieser Formen möglich, über die Konfiguration ins Klare zu kommen.

Phenacylsulfon-dioxime.

1. Phenacylsulfon-dioxim.

Erhitzt man Phenacylsulfon mit zwei Äquivalenten Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung unter Zusatz von zwei (oder mehr) Äquivalenten Soda oder Natriumacetat, so erhält man eine Verbindung, die aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln vom Schmp. 167° bildet.

Diese Verbindung löst sich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

0,1814 g Subst.: 0,4082 g CO_2, 0,0856 g H_2O.
0,189 g Subst.: 14,7 ccm N (748 mm, 26°).
0,1044 g Subst.: 0,08213 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}O_3N_2S$.

Berechnet: C 61,15, H 4,46, N 8,92, S 10,18.
Gefunden: C 61,37, H 5,24, N 8,45, S 10,78.

Aus der Analyse geht hervor, daß hier ein Phenacylsulfon-dioxim-anhydrid entstanden ist.

Die Konstitution und Konfiguration dieser Form soll später erörtert werden.

Hier sei nur bemerkt, daß sich der Stoff, obwohl ein Anhydrid, in Alkali löst und aus demselben durch Säure unverändert gefällt wird.

Überführung des Phenacylsulfon-dioxim-anhydrids in das Phenacylsulfon-acetyl-monoxim.

Beim Versuch, das Phenacylsulfon-dioxim-anhydrid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in sein Acetylderivat zu verwandeln, erhielt man einen Stoff, der aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln vom Schmp. 110° bildet.

Löslich in Alkohol und Benzol.

0,1228 g Subst.: 0,2696 g CO_2, 0,0589 g H_2O
0,1686 g Subst.: 6,2 ccm N (747 mm, 23°).
0,1044 g Subst.: 0,0685 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{17}O_3SN$.

Berechnet: C 60,16, H 4,73, N 3,88, S 8,91.
Gefunden: C 59,86, H 5,32, N 4,05, S 9,02.

Nach dem Ergebnis dieser Analyse ist das Phenacylsulfon-dioxim-anhydrid in die Acetylverbindung eines Phenacylsulfon-monoxims überführt worden.

2. Phenacylsulfon-dioxim.

Erhitzt man Phenacylsulfon mit einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat ohne weiteren Zusatz in alkoholischer Lösung, oder aber in Gegenwart von einigen Tropfen Salzsäure, so entsteht eine Verbindung, die aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln vom Schmp. 204° bildet.

Dieser Stoff löst sich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Er löst sich auch in Alkali und fällt daraus durch Säure unverändert aus.

0,1612 g Subst.: 0,3424 g CO_2, 0,0704 g H_2O.
0,1616 g Subst.: 11,9 ccm N (746 mm, 20°).
0,081 g Subst.: 0,0583 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4N_2S$.

Berechnet: C 57,80, H 4,82, N 8,42, S 9,62.
Gefunden: C 57,92, H 4,85, N 8,22, S 9,94.

Wie die Analyse zeigt, liegt ein Phenacylsulfon-dioxim vor.

Acetylierung des Phenacylsulfon-dioxims vom Schmp. 204°.

Das Dioxim vom Schmp. 204° wurde mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht und nachher die klare Lösung in kaltes Wasser gegossen. Nach einigen Stunden entsteht im Wasser ein Kristallbrei, der aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln vom Schmp. 158° bildet.

Dieser Stoff löst sich in Alkohol und Benzol.

0,1004 g Subst.: 0,212 g CO_2, 0,0438 g H_2O.
0,1948 g Subst.: 13,6 ccm N (752 mm, 22°).
0,1068 g Subst.: 0,0668 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{18}O_5N_2S$.

Berechnet:	C 57,75,	H 4,81,	N 7,48,	S 8,55.
Gefunden:	C 57,58,	H 4,84,	N 7,78,	S 8,58.

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, wurde das Phenacylsulfondioxim nur an einem Hydroxylaminrest acetyliert.

3. Phenacylsulfon-dioxim.

Das Phenacylsulfon wurde in alkoholischer Lösung mit einem Äquivalent Calciumkarbonat und zwei Äquivalenten Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und einige Stunden unter ständigem Einleiten von CO_2 gekocht. Aus dieser Lösung kristallisiert nach dem Erkalten ein Monoxim vom Schmp. 173° aus (das später beschrieben wird), und aus der Mutterlauge fällt mit Wasser ein Dioxim aus. Weisse Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 190°.

0,0904 g Subst.: 0,1886 g CO_2, 0,0508 g H_2O.
0,1732 g Subst.: 10,8 ccm N (738 mm, 27°).
0,101 g Subst.: 0,0562 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{28}O_6N_2S$.

Berechnet:	C 56,60,	H 6,60,	N 6,60,	S 7,54.
Gefunden:	C 56,89,	H 6,24,	N 6,64,	S 7,63.

Demnach liegt das dritte Phenacylsulfon-dioxim vor, welches mit zwei Mol. Äthylalkohol kristallisiert.

Dieses Dioxim löst sich gleichfalls in Alkali und wird durch Säuren wieder gefällt, wobei der Schmelzpunkt 190° unverändert bleibt.

Acetylierung des dritten Phenacylsulfon-dioxims.

Kocht man das dritte Dioxim vom Schmp. 190° mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und verfährt wie bei der Acetylierung der obigen Dioxime, dann erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 146°.

Es ist ein neues Acetylderivat des Phenacylsulfon-dioxims. — Leider war dieses Material in sehr kleinen Mengen vorhanden, so daß man es nicht weiter untersuchen konnte.

Phenacylsulfon-monoxime.

1. Phenacylsulfon-monoxim.

Erhitzt man gleiche Moleküle Phenacylsulfon, Hydroxylaminchlorhydrat und Soda (oder Natriumacetat) in alkoholischer Lösung einige Stunden unter Rückfluß, dann bildet sich nach dem Erkalten ein Stoff, der aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln vom Schmp. 144° bildet.

0,118 g Subst.: 0,261 g CO_2, 0,0522 g H_2O.
0,1254 g Subst.: 4,8 ccm N (742 mm, 19°).

$C_{16}H_{15}O_4NS$.

Berechnet: C 60,56, H 4,73, N 4,32, S 10,09.
Gefunden: C 60,32, H 4,91, N 4,27.

Es ist aus der Analyse zu ersehen, daß ein Phenacylsulfon-monoxim vorliegt. — Dieses Monoxim wird durch Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert.

Acetylierung des Phenacylsulfon-monoxims vom Schmp. 144°.

Kocht man das Monoxim vom Schmp. 144° mit überschüßigem Essigsäureanhydrid, dann entsteht ein

Stoff, der aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln vom Schmp. 110° bildet. Es ist das Phenacylsulfon-acetyl-monoxim, dasselbe, welches durch Acetylierung des Dioximanhydrids vom Schmp. 167° entsteht.

2. Phenacylsulfon-monoxim.

Gleiche Moleküle von Phenacylsulfon, Hydroxylaminchlorhydrat und Calciumkarbonat in alkoholischer Lösung einige Stunden gekocht, erstarren nach dem Erkalten zu einem Brei, der aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln vom Schmp. 173° bildet.

0,1944 g Subst.: 0,426 g CO_2, 0,104 g H_2O.
0,1212 g Subst.: 4,2 ccm N (746 mm, 25°).

$C_{18}H_{21}O_5NS$.

Berechnet: C 59,50, H 5,78, N 3,85.
Gefunden: C 59,76, H 5,94, N 3,77.

Man ersieht aus der Analyse, daß ein Monoxim mit 1 Mol. Äthylalkohol vorliegt.

Erhitzt man diesen Stoff im Trockenschrank auf 120°, dann verliert er seinen Kristallalkohol, wobei jedoch der Schmp. 173° unverändert bleibt.

0,218 g Subst. verlieren bei 120° 0,027 g.

$C_{16}H_{15}O_4NS + C_2H_6O$.

Alkohol berechnet: 12,67%.
gefunden: 12,38%.

Denselben Stoff vom Schmp. 173° erhält man, wie bereits erwähnt wurde, bei der Darstellung des Dioxims vom Schmp. 190° als Nebenprodukt in kleiner Ausbeute.

Acetylierung des zweiten Phenacylsulfon-monoxims vom Schmp. 173.

Das Phenacylsulfon-monoxim vom Schmp. 173° mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht bildet dasselbe Phenacylsulfon-acetyl-monoxim vom Schmp. 110°, welches aus dem Dioximanhydrid vom Schmp. 167° und dem Monoxim vom Schmp. 144° entstanden ist.

Verwandlungen der Phenacylsulfon-monoxime in Phenacylsulfon-dioxime.

Kocht man das Phenacylsulfon-monoxim vom Schmp. 144° mit einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoholischer Lösung, dann bildet sich das Dioximanhydrid vom Schmp. 167°.

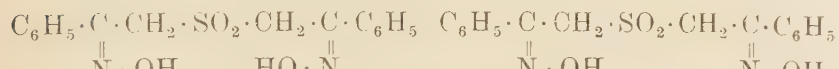
Kocht man dagegen dasselbe Monoxim vom Schmp. 144° mit einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat und Calciumkarbonat, dann entsteht das Dioxim vom Schmp. 204°.

Das Phenacylsulfon-monoxim vom Schmp. 173° liefert beim Kochen mit einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda (oder Calciumkarbonat) nur das Dioximanhydrid vom Schmp. 167°.

Versuch zur Bestimmung der Konfiguration der Phenacylsulfonoxime.

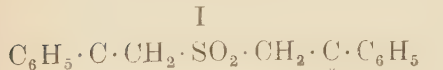
Derjenige Stoff, dessen Konfiguration sich mit einiger Sicherheit in dieser Reihe bestimmen läßt, ist das Dioximanhydrid vom Schmp. 167°.

Ein solches Anhydrid kann sich nur aus einem syn-Dioxim oder amphi-Dioxim bilden:

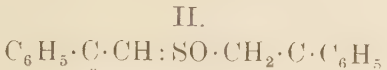


Demgemäß könnte diesem Anhydrid eine der drei folgenden Formeln zukommen:

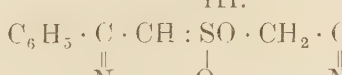
I



II.



III.



Es läßt sich nun zeigen, daß dem Phenacylsulfondioximanhydrid vom Schmp. 167° ausschließlich die Formel III. zukommt, denn nur dieses Anhydrid entsteht aus der

amphi-Form, die beiden anderen entstehen aus der syn-Form und das Dioxim vom Schmp. 167° muß deshalb der amphi-Form entsprechen, weil dieser Stoff aus beiden Monoximen entsteht.

Nur die amphi-Form kann aus syn- und anti-Monoxim entstehen.

Für alle übrigen Formen sind wir bisher auf Vermutungen angewiesen, die sich darauf gründen könnten, daß sowohl der Rest: N · OH in den Oximen als auch die Gruppen:

$$-\mathrm{C}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{SO_2}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{CO}- \quad \text{und} \quad -\mathrm{C}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{SO_2}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{C}-$$

$$\begin{array}{l} \| \\ \mathrm{N} \\ | \\ \mathrm{OH} \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} \| \\ \mathrm{N} \\ | \\ \mathrm{OH} \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} \| \\ \mathrm{N} \\ | \\ \mathrm{OH} \end{array}$$

saurer Natur sind.

Diese beiden Reste könnten sich in neutraler Lösung gegenseitig abstoßen, dann wären das Phenacylsulfonmonoxim vom Schmp. 173° und das Phenacylsulfondioxim vom Schmp. 190° die anti-Formen:

$$\begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5}\cdot\mathrm{C}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{SO_2}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{CO}\cdot\mathrm{C_6H_5} \\ \quad \| \\ \mathrm{HO}\cdot\mathrm{N} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5}\cdot\mathrm{C}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{SO_2}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{C}\cdot\mathrm{C_6H_5} \\ \quad \| \qquad\qquad\qquad \| \\ \mathrm{HO}\cdot\mathrm{N} \qquad\qquad\quad \mathrm{N}\cdot\mathrm{OH}. \end{array}$$

In stark saurer Lösung entstünde dann das syn-Dioxim vom Schmp. 204°:

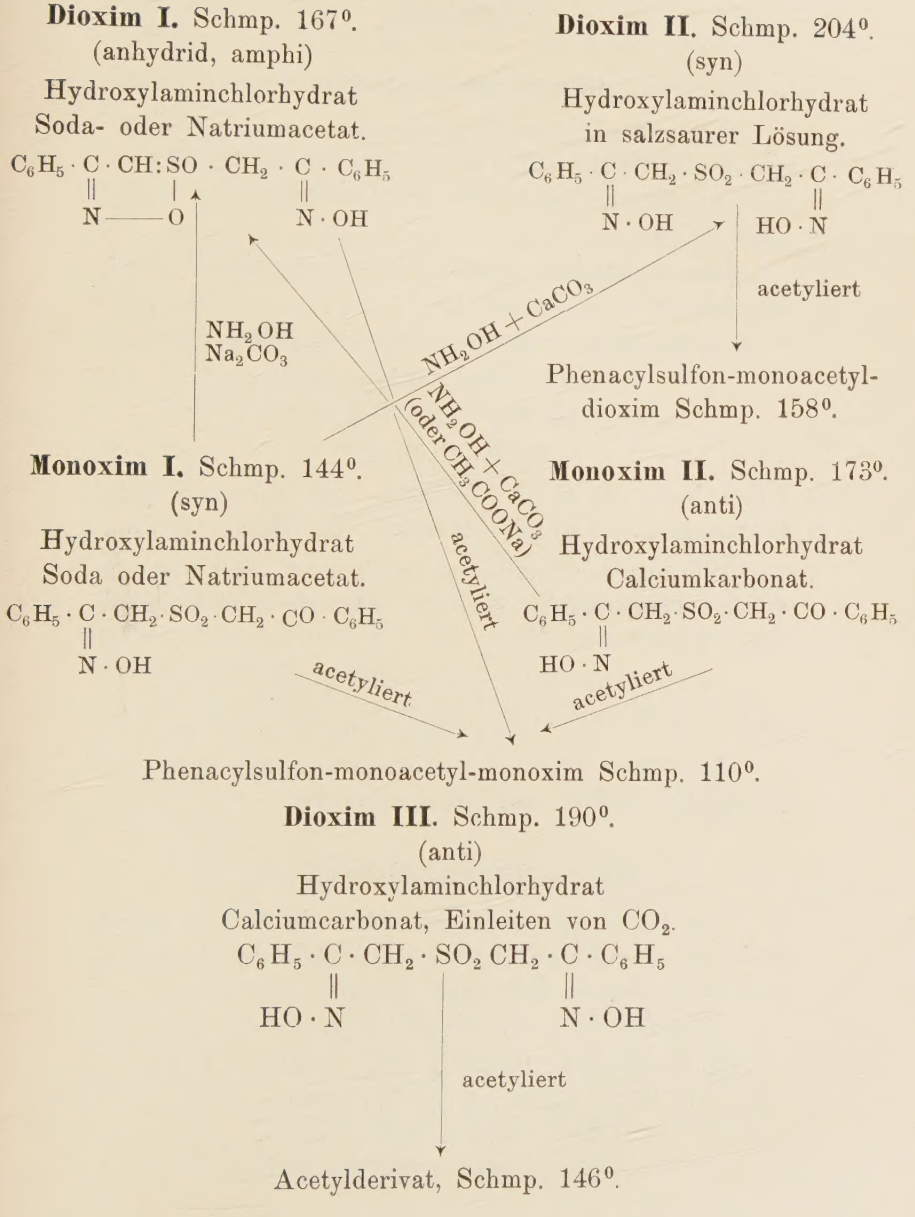
$$\begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5}\cdot\mathrm{C}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{SO_2}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{C}\cdot\mathrm{C_6H_5} \\ \quad \| \qquad\qquad\quad \| \\ \quad \mathrm{N}\cdot\mathrm{OH} \qquad\quad \mathrm{HO}\cdot\mathrm{N} \end{array}$$

und das syn-Monoxim vom Schmp. 144°:

$$\begin{array}{l} \mathrm{C_6H_5}\cdot\mathrm{C}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{SO_2}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{CO}\cdot\mathrm{C_6H_5}. \\ \quad \| \\ \quad \mathrm{N}\cdot\mathrm{OH} \end{array}$$

Die folgende Tabelle II illustriert die Beziehungen der Phenacylsulfon-oxime zueinander und die Verhältnisse, unter welchen sie entstehen.

Tabelle II.


Dioxim I. Schmp. 167°.
(anhydrid, amphi)
Hydroxylaminchlorhydrat
Soda- oder Natriumacetat.
$C_6H_5 \cdot C \cdot CH{:}SO \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5$
N——O
N · OH
Dioxim II. Schmp. 204°.
(syn)
Hydroxylaminchlorhydrat
in salzsaurer Lösung.
$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5$
N · OH
HO · N
acetyliert
$NH_2OH + CaCO_3$
NH_2OH
Na_2CO_3
$NH_2OH + CaCO_3$
(oder CH_3COONa)
Phenacylsulfon-monoacetyl-
dioxim Schmp. 158°.
Monoxim I. Schmp. 144°.
(syn)
Hydroxylaminchlorhydrat
Soda oder Natriumacetat.
$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
N · OH
Monoxim II. Schmp. 173°.
(anti)
Hydroxylaminchlorhydrat
Calciumkarbonat.
$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
HO · N
acetyliert
acetyliert
acetyliert
Phenacylsulfon-monoacetyl-monoxim Schmp. 110°.
Dioxim III. Schmp. 190°.
(anti)
Hydroxylaminchlorhydrat
Calciumcarbonat, Einleiten von CO_2.
$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot SO_2\, CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5$
HO · N
N · OH
acetyliert
Acetylderivat, Schmp. 146°.

Anhang.

Dibrom-phenacylsulfon.

Gut pulverisiertes Phenacylsulfon wurde mit Bromwasser gut durchgeschüttelt und eine Woche dem Tageslicht ausgesetzt, wobei öfters frisches Bromwasser nachgegeben wurde.

Das entstandene Rohprodukt bildet weiße Prismen aus Alkohol vom Schmp. 186°.

0,2068 g Subst.: 0,3158 g CO_2, 0,0558 g H_2O.
0,1362 g Subst.: 0,11 g AgBr;
0,1976 g Subst.: 0,101 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{12}O_4Br_2S$.

Berechnet: C 41,75, H 2,60, Br 34,78, S 6,95.
Gefunden: C 41,63, H 2,99, Br 34,28, S 7,00.

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, liegt hier ein Dibromphenacylsulfon vor, das folgende zwei Formeln haben kann:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$

oder: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Auch hier ist eine weitere Bromierung trotz abgeänderter Bedingungen nicht geglückt.

Dibrom-phenacylsulfon-dioxim.

Das Dibromphenacylsulfon wurde in Alkohol gelöst und mit zwei Äquivalenten Hydroxylaminchlorhydrat und Soda längere Zeit unter Rückfluß gekocht.

Kristallnadeln aus Alkohol vom Schmp. 184°.

0,125 g Subst.: 0,1828 g CO_2, 0,0329 g H_2O.
0,1064 g Subst.: 6 ccm N (728 mm, 18°).
0,236 g Subst.: 0,12 g $BaSO_4$.
0,1482 g Subst.: 0,114 g AgBr.

$C_{16}H_{14}N_2O_4SBr_2$.

Berechnet: C 39,18, H 2,85, N 5,71, S 6,53, Br 32,55.
Gefunden: C 39,81, H 2,92, N 6,20, S 6,97, Br 32,73.

Es ist also ein Dibrom-phenacylsulfon-dioxim entstanden.

Einwirkung von dithiocarbamidsaurem Ammonium auf Phenacylbromid.

Phenacylbromid wurde in alkoholischer Lösung mit einem Äquivalent dithiocarbamidsaurem Ammonium (dargestellt nach Freund und Bachrach[1]) zusammengebracht, wobei die folgende Reaktion erwartet wurde:

$$\begin{matrix} NH_2 \cdot C : S \\ | \\ S \cdot NH_4 \end{matrix} + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br =$$

$$NH_4Br + \begin{matrix} NH_2 \cdot C : S \\ | \\ S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

In der Tat bildete sich leicht ein kristallisierter Stoff neben Bromammonium, das durch Auswaschen mit Wasser entfernt wurde.

Weiße Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 118°.
Löslich in Alkohol und Benzol.

0,1958 g Subst.: 0,4736 g CO_2, 0,0716 g H_2O.
0,1988 g Subst.: 0,475 g CO_2, 0,0778 g H_2O.
0,1688 g Subst.: 6,8 ccm N (744 mm, 18°).
0,15 g Subst.: 5,9 ccm N (749 mm, 13°).
0,1256 g Subst.: 0,1886 g $BaSO_4$.
0,2526 g Subst.: 0,367 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{13}ONS_2$.

Berechnet: C 65,59, H 4,17, N 4,50, S 20,57.
Gefunden: 1. C 65,96, H 4,09, N 4,53, S 20,58.
2. C 65,16, H 4,35, N 4,55, S 19,92.

[1] Ann. d. Chem. 281, 201.

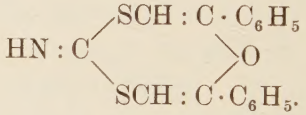
Molekulargewichtsbestimmung:
10 g Naphthalin (als Lösungsmittel) 0,1896 g Subst.:
0,44° Gefrierpunktserniedrigung.

$C_{17}H_{13}ONS_2$.

Molekulargewicht: berechnet: 311.
gefunden: 301,5.

Die Reaktion ist also nicht nach der obigen Gleichung verlaufen, denn es sind zwei Phenacylreste mit der Dithiocarbaminsäure zusammengetreten.

Nach den Ergebnissen der Analyse dürfte ein Anhydrid des Diphenacylesters der Imidodithiokohlensäure vorliegen:



Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1910 im chemischen Universitätslaboratorium (naturwissenschaftlich-mathematische Abteilung) zu Freiburg i. Br. begonnen und im Wintersemester 1911/12 vollendet.

Herrn Prof. Dr. E. Fromm, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus für die mir jederzeit gern gewährte liebenswürdige Unterstützung. Zugleich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. L. Gattermann, für das mir stets bewiesene Wohlwollen herzlich zu danken.

Freiburg i. Br., im Juni 1912.